

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-282108

(43)Date of publication of application : 07.10.1994

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/097

(21)Application number : 05-071923

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1993

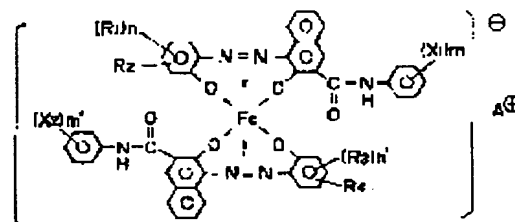
(72)Inventor : SAITO JUN  
WATANABE MAKOTO  
KIKUCHI HIROMITSU

## (54) PRODUCTION OF TONER AND TONER PRODUCED BY THIS METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve rising property for electrification, to obtain uniform distribution of electrification, and to suppress the level for saturation electrification by dispersing a specified metal complex salt compd. and a coloring agent in vinyl monomers and then effecting suspension polymn. in a water-base dispersion medium containing calcium ion.

CONSTITUTION: A metal complex salt compd. expressed by formula and a coloring agent are dispersed in vinyl monomers, which is then subjected to suspension polymn. in a water-base dispersion medium in which calcium ion is present. In formula, X1, X2 are hydrogen atoms, lower alkyl groups, lower alkoxy groups, etc., m, m' are integers 1-3, R1, R2 are hydrogen atoms, alkyl groups of 1-12 carbon number, alkenyl groups, sulfone amide groups, acyl groups, sulfonic acid groups, carboxyester groups, hydroxy groups, etc., n, n' are integers 1-3, R3, R4 are hydrogen atoms or nitro groups, and A<sup>+</sup> is a hydrogen ion, sodium ion, potassium ion, or ammonium ion.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.04.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-282108

(43)公開日 平成 6年(1994)10月 7 日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087  
9/097

G 0 3 G 9/ 08 3 8 4  
3 4 4

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-71923

(22)出願日 平成 5年(1993) 3月30日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内 2丁目 6番 1号

(72)発明者 斉藤 純

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2番 1号

日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 渡辺 誠

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2番 1号

日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 菊地 廣光

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2番 1号

日本ゼオン株式会社研究開発センター内

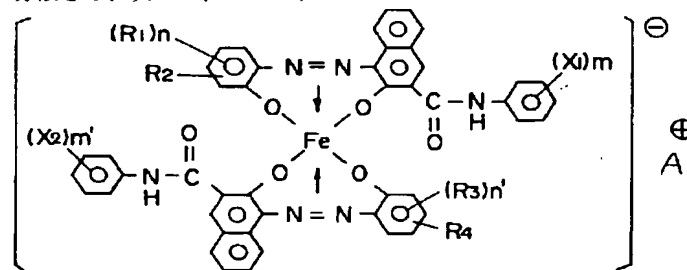
(74)代理人 弁理士 長谷川 芳樹 (外 4 名)

(54)【発明の名称】 トナーの製造方法及びこれにより製造されるトナー

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 下記一般式で表される金属錯塩化合物及び着色剤をビニル系単量体中に分散させ、次いで、カルシウム\*

\*ムイオンが存在する水系分散媒体中で懸濁重合させて、トナーを製造する。



(式中、X<sub>1</sub> および X<sub>2</sub> は水素原子、低級アルキル基などを、m および m' は 1 ~ 3 の整数を、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は水素原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> のアルキル基などを n、および n' は 1 ~ 3 の整数を、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は水素原子またはニトロ基を、A<sup>+</sup> は水素イオン、ナトリウムイオン、カ

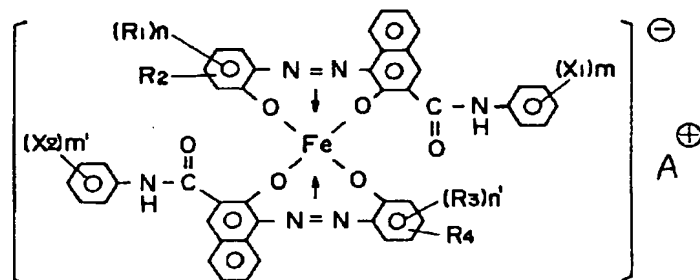
リウムイオン、またはアンモニウムイオンを表わす。)  
【効果】 帯電の立ち上がり性が良く、帯電量分布が均一で、且つ飽和帯電量レベルが適度に抑制されたトナーが得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式で表される金属錯塩化合物及び着色剤をビニル系単量体中に分散させ、次いで、カル\*

\*シウムイオンが存在する水系分散媒体中で懸濁重合することを特徴とするトナーの製造方法。

【化1】



(式中、X1 およびX2 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わし、X1 およびX2 は同じであっても異なってもよく、mおよびm' は1~3の整数を表わし、R1 およびR2 は水素原子、C1~12のアルキル基、アルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C1~12のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、またはハロゲン原子を表わし、R1 とR2 は同じであっても異なってもよく、nおよびn' は1~3の整数を表わし、R3 およびR4 は水素原子またはニトロ基を表わし、A<sup>+</sup> は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、またはアンモニウムイオンを表わす。)

【請求項2】 前記カルシウムイオンの濃度が、水系分散媒体中で500ppm以上である請求項1記載のトナーの製造方法。

【請求項3】 請求項1記載のトナーの製造方法により製造されるトナーであって、(a)体積平均粒径(d<sub>v</sub>)が5~15μmの範囲で、(b)体積平均粒径(d<sub>v</sub>)と個数平均粒径(d<sub>n</sub>)の比(d<sub>v</sub>/d<sub>n</sub>)が1.00~1.40の範囲であり、(c)粒子の絶対最大長を直径とした円の面積(S<sub>c</sub>)を粒子の実質投影面積(S<sub>r</sub>)で割った値(S<sub>c</sub>/S<sub>r</sub>)が1.00~1.30の範囲、且つ、(d)BET法による比表面積(A)(m<sup>2</sup>/g)、個数平均粒径(d<sub>n</sub>)(μm)および真比重(D)の積(A×d<sub>n</sub>×D)が5~10の実質的に球形で、更に、(e)帯電量(Q)(μc/g)と比表面積(A)の比(Q/A)が10~80の範囲にあることを特徴とするトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、重合トナーの製造方法に関し、特に帯電の立ち上がり性が良く、帯電量分布が均一で、且つ飽和帯電量レベルが適度に抑制された重合トナーの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、静電荷像現像用のトナーは、

いわゆる粉砕法により製造されて来たが、この粉砕法においては、分級による収率の低下あるいは着色剤等の固体微粒子のバインダー樹脂中への均一分散の困難性等の欠点があった。

【0003】一方、これらの粉砕法の問題点を克服するために、近年、懸濁重合によるトナーの製造方法が提案されている。この懸濁重合法においては、重合性単量体、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤、重合開始剤等を均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、通常は分散安定剤を含有する水または水を主体とする水系分散媒中に投入し、高剪断力を有する混合装置を用いて分散、造粒した後、上記単量体組成物を重合させてトナー粒子を形成する。

【0004】しかしながら、従来の重合トナーの製法において、鉄錯塩化合物を始めとする金属錯塩化合物等を単に帯電制御剤成分として重合性単量体中に分散させた場合、得られたトナーの帯電の立ち上がり性が悪く、帯電量分布が均一で、且つ飽和帯電量レベルが適度に抑制されたトナーを得ることができなかった。特に、キャリアーとの混合摩擦でトナーを帯電させる所謂二成分現像方式における連続印字に用いた際に、現像能力が高く、しかも安定した高品位の画質を与えるトナーは得られていなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の重合製法のトナーに比べ、帯電の立ち上がり性が良く(すなわち、短時間の攪拌、摩擦により飽和帯電量レベルに到達する)、帯電量分布が均一で、且つ飽和帯電量レベルが適度に抑制されたトナーを与えるトナー製造方法を提供することにある。

## 【0006】

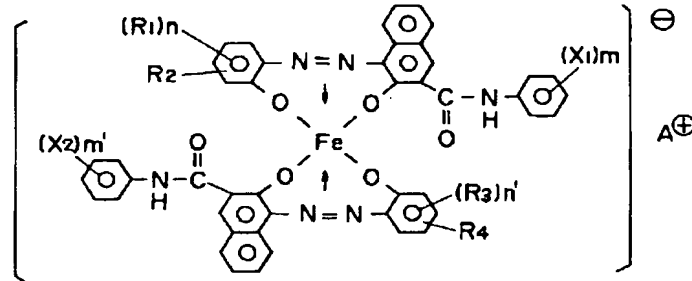
【0006】本発明の他の目的は、キャリアーとの混合摩擦でトナーを帯電させる所謂二成分現像方式における連続印字で、現像能力が高く、しかも安定した高品位の画質を与えるトナーを製造可能なトナー製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意研究の結

果、特定の鉄錯塩系帯電制御剤の存在下に懸濁重合製法でトナーを得るに際して、水系分散媒体中にカルシウムイオンを共存させることが、上記目的の達成に極めて効果的なことを見出した。

【0008】本発明のトナー製造方法は上記知見に基づくものであり、より詳しくは、下記一般式で表される金属\*



【0010】(式中、X<sub>1</sub> および X<sub>2</sub> は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わし、X<sub>1</sub> および X<sub>2</sub> は同じであっても異なってもよく、m および m' は 1~3 の整数を表わし、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は水素原子、C<sub>1</sub>~12 のアルキル基、アルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C<sub>1</sub>~12 のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、またはハロゲン原子を表わし、R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> は同じであっても異なってもよく、n および n' は 1~3 の整数を表わし、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は水素原子またはニトロ基を表わし、A<sup>+</sup> は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、またはアンモニウムイオンを表わす。) ニウムイオンを表わす。) 本発明によれば、更に、上記したトナーの製造方法により製造されるトナーであって、(a) 体積平均粒径 (d<sub>v</sub>) が 5~15 μm の範囲で、(b) 体積平均粒径 (d<sub>v</sub>) と個数平均粒径 (d<sub>n</sub>) の比 (d<sub>v</sub>/d<sub>n</sub>) が 1.00~1.40 の範囲であり、(c) 粒子の絶対最大長を直径とした円の面積 (S<sub>c</sub>) を粒子の実質投影面積 (S<sub>r</sub>) で割った値 (S<sub>c</sub>/S<sub>r</sub>) が 1.00~1.30 の範囲、且つ、(d) BET法による比表面積 (A) (m<sup>2</sup>/g)、個数平均粒径 (d<sub>n</sub>) (μm) および真比重 (D) の積 (A×d<sub>n</sub>×D) が 5~10 の実質的に球形で、更に、(e) 帯電量 (Q) (μc/g) と比表面積 (A) の比 (Q/A) が 10~80 の範囲にあることを特徴とするトナーが提供される。

【0011】上記した本発明の製造方法により得られるトナーにおいて、良好な帯電の立上がり性および均一な帯電量分布が得られる理由は必ずしも明確ではないが、本発明者の知見によれば、水系分散媒体中に添加したカルシウムイオンが、上記鉄錯塩系帯電制御剤 (化2) の対イオン構造の安定化に寄与しているためと推定される。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。

\* 錯塩化合物及び着色剤をビニル系単量体中に分散させ、次いで、カルシウムイオンが存在する水系分散媒体中で懸濁重合することを特徴とするものである。

【0009】

【化2】

【0013】(トナー製造方法) 本発明のトナー製造方法においては、ビニル系単量体中に、少なくとも上記一般式 (化2) で示される鉄錯塩化合物と、着色剤とを分散させた均一混合液 (単量体組成物) を、カルシウムイオンを含有する水系分散媒体中で懸濁重合法により重合させる。

【0014】具体的な懸濁重合法としては、例えば、ビニル系単量体、上記鉄錯塩化合物および着色剤 (所望により、ラジカル重合開始剤、各種添加剤など) を含む混合物をボールミル等で均一に分散させて均一混合液を調製し、次いで、この均一混合液を高剪断攪拌により水系分散媒体中に微細化して分散させて水分散液とし、通常、30~200℃の温度で懸濁重合する方法がある。

【0015】(ビニル系単量体) ここで用いられるビニル系単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸エチル、メタクリルプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸若しくはメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン；ブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物等が挙げられる。これらのビニル系単量体は単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用い共重合させてもよい。

【0016】また、これらのビニル系単量体とともに、任意の架橋剤を必要に応じて用いてもよい。この架橋剤

5

としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンおよびその誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N、N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のジビニル化合物、および3個以上のビニル基を有する化合物を、単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0017】本発明においては、ビニル系単量体100＊

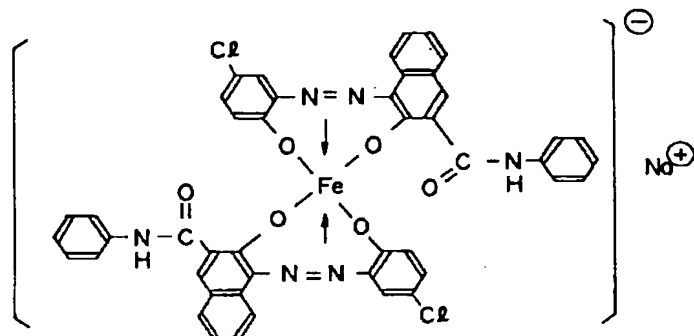
6

＊（重量）部に対して、上記架橋剤を0.1～5部（更には0.3～2部）用いることが好ましい。

【0018】（金属錯塩化合物）本発明においては、上記一般式（化2）で表わされる金属錯塩化合物が、上記ビニル系単量体中に分散される。このような金属錯塩化合物としては、具体的には、以下の式（化3）～（化8）に示すような化合物が好ましく用いられる。

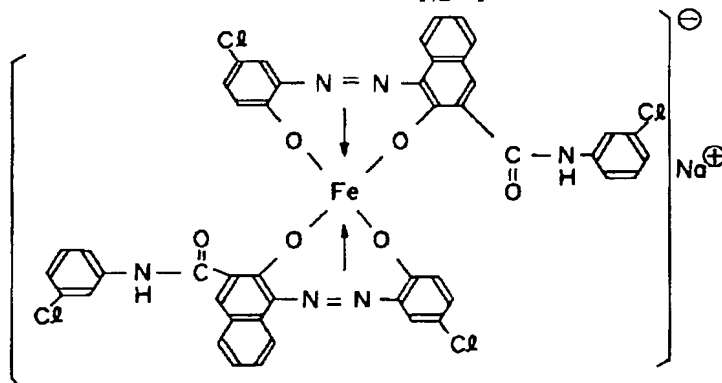
【0019】

【化3】



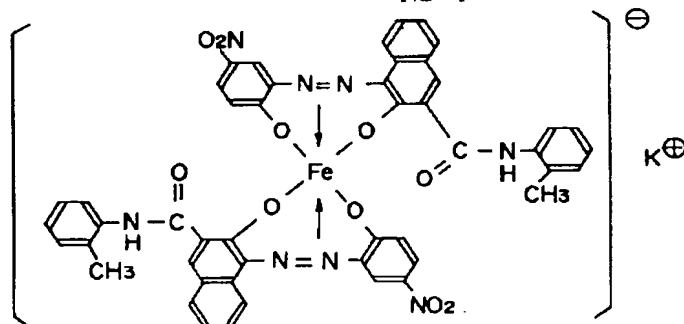
【0020】

【化4】



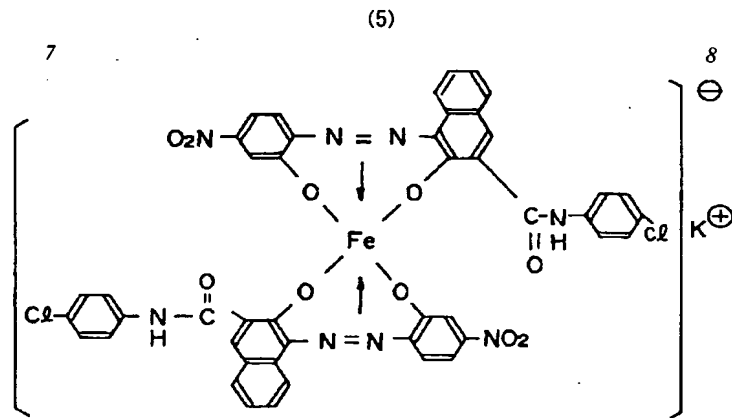
【0021】

【化5】

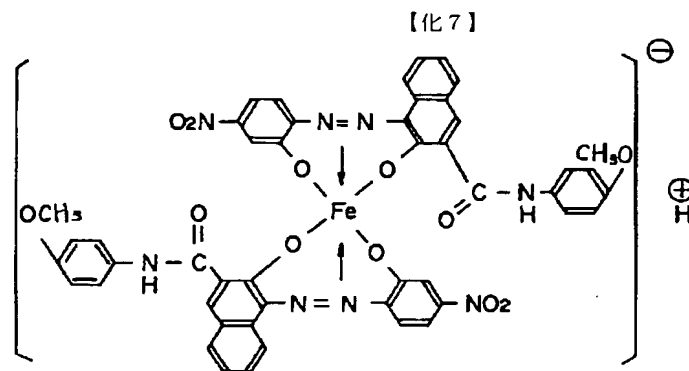


【0022】

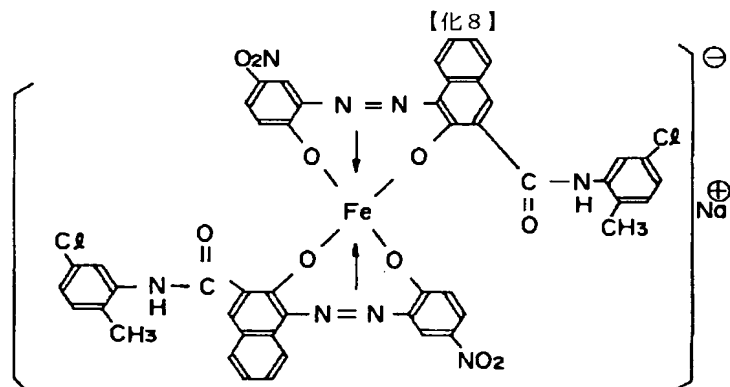
【化6】



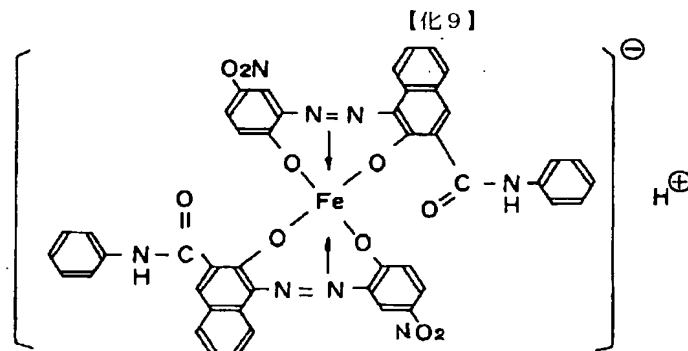
【0023】



【0024】



【0025】



【0026】本発明においては、ビニル系単量体100(重量)部に対して、上記金属錯塩化合物を0.1~5部(更には0.3~3部)用いることが好ましい。

【0027】上記金属錯塩化合物は、ボールミル分散化等の処理により該金属錯塩の凝集をほぐし、単量体(モノマー)組成物中に分散させることが好ましい。

【0028】(着色剤)本発明に用いられる着色剤としては、非磁性トナーを得る場合には、染料及び／又は顔料を特に制限なく用いることが可能である。より具体的には、例えば、カーボンブラック、アニリンブラック、クリスタルバイオレット、ローダミンB、マラカイトグリーン、ニグロシン、銅フタロシアニン、アゾ染料等の顔料、染料を単独であるいは2種以上組み合わせて用いることが可能である。

【0029】本発明においては、ビニル系単量体100(重量)部に対して、上記着色剤を1~20部(更には3~10部)用いることが好ましい。

【0030】単量体組成物中における上記着色剤の分散を良好なものとするために、高分子鎖(例えば不飽和結合を有する重合体)の一部に極性基(例えば、 $>C=N^+<$ 結合を有する基)を導入した分散助剤を、重量比で上記着色剤の1/20~1/1程度(更には1/10~1/2程度)単量体組成物中に添加してもよい。

【0031】(帯電制御剤)さらに、ニグロシン染料、モノアゾ染料、含金属染料、亜鉛ヘキサデシルサクシネート、ナフトエ酸のアルキルエステルまたはアルキルアミド、ニトロフミン酸、N,N'-テトラメチルジアミンベンゾフェノン、N,N'-テトラメチルベンジジン、トリアジン、サリチル酸金属錯体等のこの分野で帯電制御剤と呼ばれる極性の強い物質を、1種あるいは2種以上併用してもよい。

【0032】(添加剤)また、本発明のトナーには、該トナーの帯電性、導電性、流動性、または感光体もしくは定着ロールへの付着性を制御するための各種添加剤を含有させる(内添、すなわち単量体組成物中に添加するか、あるいは外添(トナー粒子に添加)することが

【0033】上記添加剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、各種ワックス、シリコーン油等の離型剤；カーボンブラック、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、炭酸カリウム等の無機微粉末；等が挙げられる。

【0034】本発明においては、ビニル系単量体100(重量)部に対して、上記離型剤を0.1~20部(更には1~5部)用いることが好ましい。

【0035】(水系分散媒体)上述したように、少なくとも一般式(化2)で表わされる金属錯塩化合物と着色剤とをビニル系単量体中に分散させてなる単量体組成物は、カルシウムイオンを含有する水系分散媒体中で懸濁重合される。該水系分散媒体は、通常、水または水を主成分とする液体からなる。

【0036】本発明においては、水系分散媒体は、カルシウムイオンを100~20,000ppm(更には500~5,000ppm)の濃度で含有することが好ましい。カルシウムイオン濃度が100ppm未満では、上記鉄錯塩系帯電制御剤(化2)の対イオン構造の安定

化が不十分となり易く、また該濃度が20,000ppmを越えると酸洗、水洗後のトナーに残留するカルシウムイオンが増大し、トナーの体積固有抵抗値が低下し、カブリ、転写不良等の原因となる。

【0037】上記水系分散媒体は、更に、微細な無機微粒子及び／又は有機高分子からなる分散安定剤を含有していることが好ましい。このような無機微粒子としては、例えば、リン酸カルシウム、水酸化第二鉄、水酸化マグネシウム等が好ましく用いられる。このような無機微粒子は、水系分散媒体(例えば、純水)100部に対して、0.1~20部(更には1~5部)含有されることが好ましい。

【0038】一方、上記有機高分子としては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース等が好ましく用いられる。このような有機高分子は、水系分散媒体100部に対して、0.05~10部(更には0.1~5部)含有されることが好ましい。

【0039】(トナー)本発明の製造方法により得られるトナーは、実質的に球形の粒子であることが好ましい。

【0040】より具体的には、本発明の製造方法により得られるトナーは、粒子の絶対最大長を直径とした円の面積( $S_c$ )を粒子の実質投影面積( $S_r$ )で割った値( $S_c/S_r$ )が1.00~1.30の範囲にあり、かつ、BET法による比表面積( $A$ )( $m^2/g$ )、個数平均粒径( $d_n$ )( $\mu m$ )および真比重( $D$ )の積( $A*d_n*D$ )が5~10の範囲にある実質的に球形の粒子は、極めて良好な流動性を示す。

【0041】一方、従来のトナーは、一般に、結着樹脂(バインダー)と着色剤とを含む混合物を熔融混練し、次いで冷却してから粉碎機で粉碎し、分級して粒径を揃えること(粉砕法)により調製していた。ところが、このような粉砕法により得られるトナーは、粒子形状が不定形であり、粒子の絶対最大長を直径とした円の面積( $S_c$ )を粒子の実質投影面積( $S_r$ )で割った値( $S_c/S_r$ )は、一般に1.3を越えるものとなる。また、BET法による比表面積( $A$ )が大きくなり、比表面積( $A$ )( $m^2/g$ )、個数平均粒径( $d_n$ )( $\mu m$ )および真比重( $D$ )の積( $A*d_n*D$ )の値は、一般に10を越えるものとなる。

【0042】上記のような形状、性質を持つ従来のトナーは、一般に流動性が良好でない。このような従来のトナーを、例えば現像ロールと、該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードとを備えた現像装置によって、感光体上に形成された静電潜像を現像剤により現像する方法における現像剤として使用した場合には、現像ロール上に供給されるトナー層が不均一となり、画像濃度が低く、しかも濃度ムラ、地肌汚れが多い画像となってしまう。



【0043】これに対して、上述した実質的に球形のトナーを使用した場合には、該トナーの流動性は極めて良好であるため、上記した従来のトナーにおけるような問題は生じない。

【0044】本発明の方法により得られるトナーは、上記したような実質的に球形のトナーの中でも、その体積平均粒径( $d_v$ )が $5 \sim 15 \mu m$ の範囲、体積平均粒径( $d_v$ )と個数平均粒径( $d_n$ )との比( $d_v/d_n$ )が $1.00 \sim 1.40$ (更に好ましくは $1.00 \sim 1.25$ )の範囲で、かつ、ブローオフ法(キャリアーTE FV150/250(パウダーテック社製)、トナー濃度5%、150rpm回転で30分間混合攪拌後に測定)による帯電量( $Q$ )( $\mu c/g$ )と比表面積( $A$ )との比( $Q/A$ )が $10 \sim 80$ (更に好ましくは $30 \sim 60$ )の範囲の特性を備えたトナーであることが好ましい。このようなトナーを前記現像方法における現像剤として使用すると、現像ロール上に均一な薄いトナー層が形成され、感光体上の潜像へのトナーの乗りが良く、しかも粒子表面の電荷が一定かつ均一であるため、転写工程におけるトナーの転写効率が高くなる。その結果、画像濃度が高く、ちり、ムラのない鮮明な像が形成される。

【0045】ここで、本発明におけるトナーないし現像剤の物性測定方法および測定装置は、下記の通りである。

【0046】 $Sc/Sr$ は、画像処理解析装置により下記の条件で測定し解析した値である。

【0047】

画像処理解析装置：ルーゼックスIID (株)ニレコ製)

フレーム面積に対する粒子の面積率：最大(Max) 2%

トータル処理粒子数：1000個

( $Sc/Sr$ 値は、1000個の個数平均値で示す。)

また、BET法比表面積( $A$ )は、島津製作所製の比表面積自動測定装置2200型を用いて測定した値であり、体積平均粒径( $d_v$ )および個数平均粒径( $d_n$ )は、コールターカウンター(モデルT-A-II型、(株)日科機製)により測定した値であり、真比重( $D$ )は、ベックマン比重計(商品名：930型、ベックマン社製)により測定した値である。

【0048】また、本発明の製造方法により得られ、且つ上述した条件を満たす実質的に球形のトナーを用いると、現像ロール上とトナー層厚規制部材間での摩擦帯電性も一定かつ均一となり、感光体上の静電潜像と現像ロールとを直接接触させる接触現像方式を採用しても、支持体上に地肌汚れが生じない。

【0049】感光体上の現像トナー像を紙等の支持体上に転写する転写工程後のブレード等によるクリーニング工程においても、本発明のトナーは、ほとんど完全に感

光体上から除去され、わずかに除去されずに感光体上に残留したトナーも、次の現像工程で現像と同時に現像ロールで除去されるため、長期連続現像でも安定した良好な画像が得られる。

【0050】これらの優れた作用効果は、トナー粒子の形状、粒径、粒径分布、帯電量等が相互にバランスした結果、初めて得られるものである。

【0051】前記の形状係数( $Sc/Sr$ )および積( $A \cdot d_n \cdot D$ )の条件を満たさない粒子をトナーとして用いると、転写効率が低く、画像濃度が不十分で、地肌汚れや画像ムラが発生し易くなる。

【0052】体積平均粒径( $d_v$ )が $5 \mu m$ 未満または $15 \mu m$ を越えるトナーでは、現像ロール上のトナー層の均一化が得られないか、あるいは転写効率が悪くなり、十分な画像濃度を得ることが困難となる。

【0053】体積平均粒径( $d_v$ )と個数平均粒径( $d_n$ )の比( $d_v/d_n$ )が $1.40$ を越えるような粒径分布が広いトナーでは、長期連続現像時にトナー補給が極めて不安定となり易い。

【0054】帯電量( $Q$ )( $\mu c/g$ )と比表面積( $A$ )との比( $Q/A$ )が $10$ 未満または $80$ を越えるトナーを使用した場合には、十分な画像濃度が得られなかったり、地肌汚れの多い画像となり易い。また、転写後のクリーニング工程においても、トナーの感光体への付着が強すぎるため、クリーニングブレード等により十分な除去が行なわれず、ゴースト像の発生等不具合が生じ易くなる。

【0055】(現像方法)本発明の方法により得られるトナーは、現像ロールと、該現像ロール上に供給される現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードとを備えた現像装置によって、感光体表面に形成された静電潜像を現像剤により現像する方法において好ましく用いられる。

【0056】この場合、感光体上の静電潜像の極性と現像剤の極性とが同一である反転現像方式により現像することが、現像性の点から好ましい。

【0057】また、感光体上の静電潜像と現像ロールを直接接触させて現像することが、現像性の点から好ましい。

【0058】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。また、以下の例において、「部」および「%」は、特に断りのない限り重量基準である。

【0059】製造例1

(分散助剤の製造)不飽和結合を有する重合体に $>C=N^+$ 結合を有する化合物を導入した分散助剤を、以下のようにして製造した。

【0060】スチレン/ブタジエン=90/10で分子

量(重量平均分子量)がMW=5万のスチレン-ブタジエンランダム共重合体100gをベンゼン500mlに溶解し、攪拌機、温度計、還流冷却管および試薬投入口を備えた反応容器に入れた後、攪拌しながら60℃まで加温した。

【0061】ベンジリデンブチルアミン( $\text{Ph}-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9$ )、アセチルクロライド( $\text{CH}_3\text{COCl}$ )、および四塩化スズ各0.1モルを上記反応容器に添加し、1時間反応させた。

【0062】反応終了後、反応生成物を1リットルのメタノールに注ぎ完全に凝固させた後、真空乾燥器で乾燥して分散助剤を得た。

#### 【0063】実施例1

スチレン75部、ノルマルブチルメタアクリレート25部、低分子量ポリプロピレン(商品名:ビスコール330P、三洋化成社製)3部、カーボンブラック(商品名:Printex 150T、テグサ社製、pH5、一次粒子径30nm)8部、金属錯塩化合物(上記構造式(化3))0.5部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2部、およびカーボンブラックの分散助剤として上記製造例1で製造した $\text{>C=N}^+<$ 結合を有するポリマー2部を、ボールミル分散して均一混合液(モノマー混合液)を得た。

【0064】次に、ポリビニルアルコール2部を添加し、更に $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4部を添加した純水350部中に、上記混合液を添加し、水分散液を得た。

【0065】上記水分散液を、pH9以上の条件下にローターステーター型ホモミキサー(商品名:TKホモミキサー、特殊機化工業社製)により10,000rpmで高剪断攪拌を行い、上記混合液を水中に微細化して分散させた。

【0066】次に、この水分散液を攪拌翼が着いた反応器に入れ、65℃で6時間攪拌下に重合を行った。このようにして得られた重合粒子の分散液の酸洗、水洗を十分に行った後、生成したトナー粒子を分離、乾燥してトナー材料を得た。

【0067】上記トナー材料100部に、流動化剤として疎水性シリカ(商品名:R-972、日本アエロジル社製)0.2部を外添し、トナーを得た。

【0068】このようにして得られたトナーは、表1に示す特性を有する実質的に球形の粒子であった。

【0069】次に、粒径70 $\mu\text{m}$ のアクリルコート鉄粉キャリアーに、上記トナーを5%濃度になるように調整、混合して現像剤を作成した。この現像剤を用い、感光体として有機系の感光体を使用した二成分現像方式の現像機を有する電子写真装置により、画像評価を実施した。

【0070】このようにして得られた画像は、画像濃度が高く、かぶり、ちり、ムラのない鮮明なものであり、3万枚(A4シート)の連続現像においても安定した画

質が得られた。

#### 【0071】実施例2

上記実施例1で用いた構造式(化3)の金属錯塩化合物に代えて、構造式(化4)の金属錯塩化合物1.0部を用い、且つ分散媒として、水酸化第二鉄6部が微細に分散し、更に $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8部を添加した純水400部を使用した以外は、実施例1と同様な方法で、実施例1におけるより体積平均粒径の小さいトナー材料を得た。

【0072】上記トナー材料100部に、流動化剤として疎水性シリカ0.5部を外添し、トナーを得た。このようにして得られたトナーは、表1に示す特性を有する実質的に球形の粒子であった。

【0073】次に、粒径70 $\mu\text{m}$ のアクリルコート鉄粉キャリアーに、上記トナーを5%濃度になるように調整、混合して現像剤を作成した。この現像剤を用い、感光体として有機系の感光体を使用した二成分現像方式の現像機を有する電子写真装置により、画像評価を実施した。

【0074】得られた画像は、画像濃度が高く、かぶり、ちり、ムラがなく、しかも階調性、解像性の極めて優れたものであり、3万枚の連続現像においても安定した画質が得られた。

#### 【0075】実施例3

実施例1で用いたカーボンブラックに代えて、カーボンブラックELFTEx-8(商品名:ELFTEx-8、キャボット社製;pH8.5、一次粒子径27nm)7部を用い、且つ金属錯塩化合物(化3)2.0部を用いた以外は、実施例1と同様な方法でトナー材料を得た。

【0076】上記トナー材料100部に、流動化剤として疎水性シリカ0.2部を外添し、トナーを得た。

【0077】このようにして得られたトナーは、表1に示す特性を有する実質的に球形の粒子であった。

【0078】次に、上記トナーを用い、実施例1と同様の装置により画像評価を実施したところ、得られた画像は、画像濃度が高く、かぶり、ちり、ムラのない鮮明なものであり、3万枚の連続現像においても安定した画質が得られた。

#### 【0079】比較例1

実施例1で用いたモノマー混合液を、ポリビニルアルコール2部を添加した純水350部(分散媒)中に添加して水分散液を得た以外は、実施例1と同様の方法でトナー材料およびトナーを得た。

【0080】このようにして得られたトナーは、表1に示す特性を有する実質的に球形の粒子であった。

【0081】次に、上記トナーを用い、実施例1と同様の装置により画像評価を実施したところ、得られた画像は、ベタ部(黒ベタ部)の濃度が低く、かぶり、ちり、ムラが多い画像となった。

## 【0082】比較例2

実施例2で用いたモノマー混合液を、水酸化第二鉄6部が微細に分散した純水400部（分散媒）中に添加し、水分散液を得た以外は、実施例2と同様の方法でトナー材料およびトナーを得た。

【0083】このようにして得られたトナーは、表1に示す特性を有する実質的に球形の粒子であった。 \*

\*【0084】次に、上記トナーを用い、実施例2と同様の装置により画像評価を実施したところ、得られた画像は、かぶり、ちり、ムラが多く、また機内のトナー飛散が見られた。

【0085】

【表1】

トナー特性	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
体積平均粒径 (dv) (μm)	10.7	6.0	9.8	11.8	6.8
個数平均粒径 (dn) (μm)	8.3	4.9	8.2	9.6	5.2
形状係数 (Sc/Sr)	1.08	1.04	1.07	1.07	1.10
BET法比表面積 (A) (m <sup>2</sup> /g)	0.65	0.98	0.75	0.54	0.86
積 A・dn・D	6.2	5.5	7.0	5.9	5.1
帯電量 (Q)(μc/g)	35	69	36	46	52
Q/A 比	54	70	48	85	90
<b>画像評価結果</b>					
転写効率(%)	95	90	92	83	85
画像濃度(ID)	1.45	1.38	1.43	1.27	1.23
かぶり	なし	なし	なし	あり	あり
ちり	なし	なし	なし	あり	あり
画像ムラ	なし	なし	なし	あり	あり

【0086】上記表1において、画像評価結果の各項目は、以下のようにして測定した。

## 【0087】転写効率(%)

転写前の感光体上の画像濃度〔ID〕<sub>A</sub>と、転写後の感光体上の画像濃度〔ID〕<sub>B</sub>とを測定し、転写効率を次式により算出した。

$$\text{【0088】転写効率} = \{ [ID]_A - [ID]_B \} / [ID]_A \times 100 \quad (\%)$$

## 画像濃度 (ID)

マクベス反射濃度計を用い、画像の「黒べた部」の反射濃度を測定した。

## 【0089】かぶり・ちり・画像ムラ

上記した電子写真装置を用いて3万枚印字し、かぶり、ちり、ムラを目視により評価した。

## 【0090】

【発明の効果】上述したように本発明によれば、従来の重合製法のトナーに比べ、帯電の立ち上がり性が良く、帯電量分布が均一で、且つ飽和帯電量レベルが適度に抑制されたトナーを与えるトナー製造方法が提供される。

【0091】本発明によれば、更に、キャリアとの混合摩擦でトナーを帯電させる所謂二成分現像方式における連続印字で、現像能力が高く、しかも安定した高品位の画質を与えるトナーを製造可能なトナー製造方法が提供される。

【0092】本発明によれば、更に、上述したトナー製造方法により得られるトナーであって、(a)体積平均粒径(dv)が5~15μmの範囲で、(b)体積平均粒径(dv)と個数平均粒径(dn)の比(dv/dn)が1.00~1.40の範囲であり、(c)粒子の絶対最大長を直径とした円の面積(Sc)を粒子の実質投影面積(Sr)で割った値(Sc/Sr)が1.00~1.30の範囲で、且つ、(d)BET法による比表面積(A)(m<sup>2</sup>/g)、個数平均粒径(dn)(μm)および真比重(D)の積(A×dn×D)が5~10の実質的に球形で、更に、(e)帯電量(Q)(μc/g)と比表面積(A)の比(Q/A)が10~80の範囲にあるトナーが提供される。

【0093】このような本発明のトナーを用い、従

17

来技術に比較して、現像ロールおよび該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた現像装置によって、感光体上に形成された静電潜像を現像剤により現像する方法において、潜像上へのトナーの乗りがよく、転写工程におけるトナーの転写効率が高く、そのため画像濃度が高く、ちり、ムラのない鮮

18

明な像が形成され、さらに地肌汚れがない良好な画質が得られる。

【0094】本発明によれば、更に、長期連続現像においても画像濃度の低下、地肌汚れの増大、ゴースト像の発生等のない安定した画質を与えるトナーが提供される。